

AP3 Rec'd PCT/PTO 20 JUN 2005

Verfahren zur Abreicherung von Schwefel und/oder schwefelhaltigen Verbindungen
aus einer biochemisch hergestellten organischen Verbindung

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abreicherung von Schwefel und/oder schwefelhaltigen Verbindungen aus einer biochemisch hergestellten organischen Verbindung, mittels diesem Verfahren herstellbares Ethanol und seine Verwendung

10

Es besteht ein wachsender Bedarf an biochemisch, z.B. fermentativ, hergestellten chemischen Verbindungen z.B. als Bausteine in der chemischen Synthese für hochwertige Chemikalien oder als „grüne“ Treibstoffe.

(Vgl. z.B. H. van Bekkum et al., Chem. for Sustainable Development 11, 2003, Seiten 11-21).

15

Beispiele dieser erneuerbaren Ressourcen sind Alkohole, wie Ethanol, Butanol und Methanol, Diole, wie 1,3-Propandiol und 1,4-Butandiol, Triole, wie Glycerin, Carbon-säuren wie Milchsäure, Essigsäure, Propionsäure, Zitronensäure, Buttersäure, Amei-sensäure, Malonsäure und Bernsteinsäure.

20

Anstelle von synthetischem Ethanol, das überwiegend durch Hydratisierung von Ethy-len hergestellt wird, kann für viele Anwendungen auch Ethanol aus biologischen Quel-len, sogenanntes Bio-Ethanol, verwendet werden.

25

Anstelle von synthetischem 1,3-Propandiol, das überwiegend durch Hydrolyse von Acrolein zu 3-Hydroxypropanal unter saurer Katalyse gefolgt von einer metallkatalysier-ten Hydrierung oder durch Hydroformylierung von Ethylenoxid (Industrial Organic Chemistry, Weissermel and Arpe, 2003) hergestellt wird, kann für viele Anwendungen auch 1,3-Propandiol aus biologischen Quellen, sogenanntes Bio-1,3-Propandiol, ver-wendet werden (US-A-6,514,733, DE-A-38 29 618).

30

Anstelle von synthetischer Milchsäure, die durch Hydrolyse von Lactonitril hergestellt wird, kann für viele Anwendungen auch Milchsäure aus biologischen Quellen verwen-det werden (K. Weissermel and H.-J. Arpe, Industrial Organic Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, 2003, p. 306).

35

Essbare Öle und Tierfette können zu Biodiesel transesterifiziert werden. Dabei entsteht neben Biodiesel eine Glycerinfraktion. Anwendungen für Glycerin umfassen solche in der chemischen Industrie, etwa die Herstellung von Pharmazeutika, Kosmetika, Poly-therisocyanate, Glyceroltripolyether (K. Weissermel and H.-J. Arpe, Industrial Organic Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, 2003, p. 303).

40

Die Anwendungen für Ethanol umfassen solche in der chemischen Industrie, etwa die Herstellung von Ethylaminen, die Herstellung von Ethylestern aus Carbonsäuren (insb. Essigsäureethylester), die Herstellung von Butadien oder Ethylen, die Herstellung von Ethylacetat via Acetaldehyd und die Herstellung von Ethylchlorid (K. Weissmerl and H.-J. Arpe, Industrial Organic Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, 2003), und in der kosmetischen und pharmazeutischen Industrie oder auch in der Nahrungsmittelindustrie sowie in Reinigungsmitteln, Lösungsmitteln und Farben (N. Schmitz, Bioethanol in Deutschland, Landwirtschaftsverlag, Münster, 2003).

10

Weitere Anwendungen sind: Einsatzstoff in Steam-Reforming-Verfahren und Wasserstoffquelle in Brennstoffzellen (S. Velu et al., Cat. Letters 82, 2002, Seiten 145-52; A.N. Fatsikostas et al., Cat. Today 75, 2002, Seiten 145-55; F. Aupretre et al., Cat. Commun. 3, 2002, Seiten 263-67; V. Fierro et al., Green Chem. 5, 2003, Seiten 20-24; M. Wang, J. of Power Sources 112, 2002, Seiten 307-321).

15

Die Anwendungen für 1,3-Propandiol umfassen solche in der chemischen Industrie, etwa die Herstellung von Pharmazeutika, Polyester, Polytrimethylenterephthalate, Fasern.

20

Die Anwendungen für Milchsäure liegen in der Nahrungsmittelindustrie und in der Produktion von bioabbaubaren Polymeren.

Die Verwendung von biochemisch hergestellten Verbindungen, wie Bio-Ethanol, Bio-1,3-Propandiol oder Milchsäure, insbesondere in besonders reiner Form, wäre in vielen dieser Anwendungen vorteilhafter und kostengünstiger.

25

Die Reinigung bzw. Isolierung der biochemisch hergestellten Verbindungen erfolgt häufig destillativ in aufwendigen, mehrstufigen Verfahren.

30

Der Vorteil der entsprechenden biochemisch hergestellten Verbindung wird aber, wie erfindungsgemäß erkannt wurde, häufig dadurch beeinträchtigt, dass die Verbindung, auch nach den bekannten Reinigungsverfahren, in geringen Mengen Schwefel und/oder schwefelhaltige Verbindungen, insbesondere spezifische Schwefelverbindungen, enthält und der Schwefel bzw. die schwefelhaltigen Verbindungen häufig in den jeweiligen Anwendungen stört/stören.

35

So wirkt sich der Schwefelgehalt des Bio-Ethanols bei der Verwendung in der Aminierung zu Ethylaminen störend aus, indem der Metallkatalysator vergiftet wird. Entsprechendes gilt für Aminierungen anderer Bio-Alkohole.

40

Die Alkohol-Aminierung wird großtechnisch an, insbesondere heterogenen, Hydrier-/Dehydrierkatalysatoren durch Umsetzung des entsprechenden Alkohols mit Ammoniak, primären oder sekundären Aminen bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur in Gegenwart von Wasserstoff durchgeführt. Vergl. z.B. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, sixth edition, 2000, 'aliphatic Amines: Production from alcohols'.

Die Katalysatoren enthalten meist Übergangsmetalle, etwa Metalle der Gruppe VIII und IB, oft Kupfer, als katalytisch aktive Komponenten, die häufig auf einen anorganischen Träger wie Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, Titandioxid, Kohlenstoff, Zirkoniumoxid, Zeolith, Hydrotalcite und ähnliche, dem Fachmann bekannte Materialien, aufgebracht sind.

Wird der entsprechende Bio-Alkohol eingesetzt, belegt sich die katalytisch aktive Metalloberfläche der Heterogenkatalysatoren mit der Zeit mehr und mehr mit dem/den durch den Bio-Alkohol eingetragenen Schwefel bzw. Schwefelverbindungen. Dies führt zu einer beschleunigten Katalysatordesaktivierung und damit zu einer deutlichen Beeinträchtigung der Wirtschaftlichkeit des jeweiligen Prozesses.

Der Schwefelgehalt von Bio-Ethanol wirkt sich durch Katalysatorvergiftung auch negativ aus, z.B. in Steam-Reforming-Verfahren zur Produktion von Wasserstoff und in Brennstoffzellen (Fuel Cells).

Allgemein wird sich der Schwefelgehalt von Chemikalien aus natürlichen Rohstoffen negativ auf deren Umsetzung auswirken, etwa wie beschrieben dadurch, dass metallische Zentren geschwefelt und dadurch deaktiviert werden, oder durch Belegung saurer oder basischer Zentren, durch das Eingehen oder Katalysieren von Nebenreaktionen, durch Ablagerungen in Produktionsanlagen sowie durch Verunreinigung der Produkte.

Ein weiterer negativer Effekt von Schwefel und/oder schwefelhaltigen Verbindungen in den biochemisch hergestellten Verbindungen ist deren typischer unangenehmer Geruch, was insbesondere in kosmetischen Anwendungen, in Desinfektionsmitteln, in Nahrungsmitteln und in pharmazeutischen Produkten von Nachteil ist.

Es ist daher von großem wirtschaftlichem Interesse, den Schwefel und/oder die schwefelhaltigen Verbindungen in biochemisch hergestellten organischen Verbindungen, wie z.B. Bio-Ethanol, Bio-1,3-Propandiol, Bio-1,4-Butandiol, Bio-1-Butanol, (allgemein: Bio-Alkohole) durch eine ihrer Verwendung vorgelagerte Entschwefelungsstufe abzureichern oder praktisch ganz zu entfernen.

WO-A-2003 020850, US-A1-2003 070966, US-A1-2003 113598 und US-B1-6,531,052 betreffen die Entfernung von Schwefel aus flüssigen Kohlenwasserstoffen (Benzinen).

Chemical Abstracts Nr. 102: 222463 (M.Kh. Annagiev et al., Doklady – Akademiya Nauk Azerbaidzhanskoi SSR, 1984, 40 (12), 53-6) beschreibt die Abreicherung von S-Verbindungen aus technischem Ethanol (nicht Bio-Ethanol) von 25-30 auf 8-17 mg/l durch In-Kontakt-Bringen des Ethanols bei Raumtemperatur mit Zeolithen von Clinoptilolit- und Mordenit-Typ, wobei diese Zeolithe zuvor bei 380 °C, 6 h konditioniert wurden und in einigen Fällen mit Metallsalzen, insbesondere Fe_2O_3 , behandelt wurden. Bei den abgereicherten S-Verbindungen handelt es sich um H_2S und Alkylthiole (R-SH).

- 5
- 10 Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes wirtschaftliches Verfahren zur Behandlung von biochemisch hergestellten organischen Verbindungen, wie Bio-Alkoholen, z.B. Bio-Ethanol, aufzufinden, durch das in hoher Ausbeute, Raum-Zeit-Ausbeute und Selektivität die entsprechende behandelte Verbindung erhalten wird, die bei ihrer Verwendung, z.B. in chemischen Syntheseprozessen, wie
- 15 z.B. bei der Herstellung von Ethylaminen, insbesondere Mono-, Di- und Triethylamin, aus Bio-Ethanol und auch bei anderen Verwendungen, z.B. in der chemischen, kosmetischen oder pharmazeutischen Industrie oder in der Nahrungsmittelindustrie, verbesserte Eigenschaften aufweist.
- Insbesondere sollte die Verwendung eines behandelten Bio-Ethanols verlängerte Katalysatorstandzeiten bei der Synthese von Ethylaminen ermöglichen.
- 20

(Raum-Zeit-Ausbeuten werden angegeben in ‚Produktmenge / (Katalysatorvolumen • Zeit)‘ ($\text{kg}/(\text{l}_{\text{Kat}} \cdot \text{h})$) und/oder ‚Produktmenge / (Reaktorvolumen • Zeit)‘ ($\text{kg}/(\text{l}_{\text{Reaktor}} \cdot \text{h})$).

- 25
- Demgemäß wurde ein Verfahren zur Abreicherung von Schwefel und/oder einer schwefelhaltigen Verbindung aus einer biochemisch hergestellten organischen Verbindung gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man die entsprechende organische Verbindung mit einem Adsorber in Kontakt bringt.

- 30
- Weiterhin wurde Ethanol mit einer bestimmten Spezifikation (siehe unten), herstellbar durch das o.g. Verfahren, und seine Verwendung als Lösungsmittel, Desinfektionsmittel, als Komponente in pharmazeutischen oder kosmetischen Produkten oder in Nahrungsmitteln oder in Reinigungsmitteln, als Einsatzstoff in Steam-Reformingverfahren zur Wasserstoffsynthese oder in Brennstoffzellen, oder als Baustein in der chemischen
- 35
- Synthese gefunden.

- Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich besonders zur Abreicherung von Schwefel oder einer schwefelhaltigen Verbindung aus einer fermentativ hergestellten Verbindung.
- 40

Bei den schwefelhaltigen Verbindungen handelt es sich um anorganische oder organische Verbindungen, insbesondere um symmetrische oder unsymmetrische C_{2-10} -Dialkylsulfide, besonders C_{2-6} -Dialkylsulfide, wie Diethylsulfid, Di-n-propylsulfid, Diisopropylsulfid, ganz besonders Dimethylsulfid, C_{2-10} -Dialkylsulfoxide, wie Dimethylsulfoxid, Diethylsulfoxid, Dipropylsulfoxid, 3-Methylthio-1-propanol und/oder S-haltigen Aminosäuren, wie Methionin und S-Methyl-methionin.

Bei der biochemisch hergestellten organischen Verbindung handelt es sich vorzugsweise um einen Alkohol, Ether oder eine Carbonsäure, insbesondere um Ethanol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1-Butanol, Glycerin, Tetrahydrofuran, Milchsäure, Bernsteinsäure, Malonsäure, Zitronensäure, Essigsäure, Propionsäure, 3-Hydroxy-propionsäure, Buttersäure, Ameisensäure oder Gluconsäure.

Als Adsorber werden bevorzugt ein Kieselgel, ein aktiviertes Aluminiumoxid, ein Zeolith mit hydrophilen Eigenschaften, eine Aktivkohle oder ein Kohlenstoffmolsieb eingesetzt.

Beispiele für einsetzbare Kieselgele sind Siliciumdioxid, für einsetzbare Aluminiumoxide sind Böhmit, gamma-, delta-, theta-, kappa-, chi- und alpha-Aluminiumoxid, für einsetzbare Aktivkohlen sind Kohlen hergestellt aus Holz, Torf, Kokosnussschalen, oder auch synthetische Kohlen und Ruße, hergestellt etwa aus Erdgas, Erdöl bzw. Folgeprodukten, oder polymeren organischen Materialien, die auch Heteroatome wie z.B. Stickstoff enthalten können, und für einsetzbare Kohlenstoffmolsiebe sind Molsiebe hergestellt aus Anthrazit und „hard coal“ durch partielle Oxidation, und befinden sich z.B. beschrieben in der Electronic Version of Sixth Edition of Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2000, Chapter Adsorption, Paragraph 'Adsorbents'.

Wird der Adsorber als Formkörper, etwa für ein Festbettverfahren hergestellt, kann er in jeder beliebigen Form verwendet werden. Typische Formkörper sind Kugeln, Stränge, Hohlstränge, Sternstränge, Tabletten, Splitt, etc. mit charakteristischen Durchmessern von 0,5 bis 5 mm, oder auch Monolithe und ähnliche strukturierte Packungen (vgl. Ullmann's Encyclopedia, Sixth Edition, 2000 Electronic Release, Chapter Fixed-Bed Reactors, Par. 2: Catalyst Forms for Fixed-Bed Reactors).

Bei der Suspensionsfahrweise wird der Adsorber in Pulverform eingesetzt. Typische Partikelgrößen in solchen Pulvern liegen bei 1 – 100 μm , es können aber auch Partikel deutlich kleiner als 1 μm verwendet werden, etwa beim Einsatz von Ruß. Die Filtration kann in Suspensionsverfahren diskontinuierlich, etwa durch Tiefenfiltration durchgeführt werden. In kontinuierlichen Verfahren bietet sich etwa die Querstromfiltration an.

Bevorzugt werden als Adsorber Zeolithe, insbesondere Zeolithe aus der Gruppe natürliche Zeolithe, Faujasit, X-Zeolith, Y-Zeolith, A-Zeolith, L-Zeolith, ZSM 5-Zeolith, ZSM

8-Zeolith, ZSM 11-Zeolith, ZSM 12-Zeolith, Mordenit, beta-Zeolith, Pentasil-Zeolith, und Mischungen hiervon, die Ionen-austauschbare Kationen aufweisen, eingesetzt.

- 5 Solche, auch kommerzielle, Zeolithe sind beschrieben in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Engineering 4th Ed. Vol 16. Wiley, NY, 1995, und auch z.B. in Catalysis and Zeolites, J. Weitkamp and L. Puppe, Eds, Springer, Berlin (1999), aufgeführt.

Es können auch sogenannte Metal Organic Frameworks (MOFs) eingesetzt werden (z.B. Li et al., Nature, 402, 1999, Seiten 276-279).

10

Die Kationen des Zeoliths, z.B. H^+ bei einem Zeolith in der H-Form oder Na^+ bei einem Zeolith in der Na-Form, werden bevorzugt ganz oder teilweise gegen Metallkationen, insbesondere Übergangsmetallkationen, ausgetauscht. (Beladen der Zeolithe mit Metallkationen).

15

Das kann z.B. durch Ionenaustausch, Tränkung oder Verdampfung von löslichen Salzen erfolgen. Bevorzugt werden die Metalle aber durch Ionenaustausch auf den Zeolithen aufgebracht, da sie dann, wie erfindungsgemäß erkannt, eine besonders hohe Dispersion und damit eine besonders hohe Schwefel-Adsorptionskapazität aufweisen.

- 20 Der Kationenaustausch ist z.B. möglich ausgehend von Zeolithen in der Alkalimetall-, H-, oder Ammonium-Form. In Catalysis and Zeolites, J. Weitkamp and L. Puppe, Eds., Springer, Berlin (1999), sind solche Ionenaustauschtechniken für Zeolithe ausführlich beschrieben.

- 25 Bevorzugte Zeolithe weisen ein Modul (molares $SiO_2 : Al_2O_3$ – Verhältnis) im Bereich von 2 bis 1000, besonders 2 bis 100, auf.

- Ganz besonders werden im erfindungsgemäßen Verfahren Adsorber, insbesondere Zeolithe, eingesetzt, die ein oder mehrere Übergangsmetalle, in elementarer oder kationischer Form, aus den Gruppen VIII und IB des Periodensystems, wie Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Cu, Ag und/oder Au, bevorzugt Ag und/oder Cu, enthalten.
- 30

- Der Adsorber enthält bevorzugt 0,1 bis 75 Gew.-%, insbesondere 1 bis 60 Gew.-%, besonders 2 bis 50 Gew.-%, ganz besonders 5 bis 30 Gew.-%, (jeweils bezogen auf die Gesamtmasse des Adsorbers) des Metalls bzw. der Metalle, insbesondere des Übergangsmetalls bzw. der Übergangsmetalle.
- 35

- Verfahren zur Herstellung solcher metallhaltigen Adsorber sind dem Fachmann z.B. aus Larsen et al., J. Chem. Phys. 98, 1994 Seiten 11533-11540 und J. Mol. Catalysis A, 21 (2003) Seiten 237-246, bekannt.
- 40

In *Catalysis and Zeolites*, J. Weitkamp and L. Puppe, Eds, Springer, Berlin (1999) sind Ionenaustauschtechniken für Zeolithe ausführlich beschrieben.

Beispielsweise beschreibt A.J. Hernandez-Maldonado et al. in *Ind. Eng. Chem. Res.* 42, 2003, Seiten 123-29, eine geeignete Methode, in der ein Ag-Y-Zeolith hergestellt wird, durch Ionenaustausch von Na-Y-Zeolith mit einem Überschuss an Silbernitrat in wässriger Lösung (0,2 molar) bei Raumtemperatur in 24-48 Stunden. Nach dem Ionenaustausch wird der Feststoff durch Filtration isoliert, mit großen Mengen an deionisiertem Wasser gewaschen und bei Raumtemperatur getrocknet.

10

Beispielsweise ist auch in T.R. Felthouse et al., *J. of Catalysis* 98, Seiten 411-33 (1986), beschrieben, wie aus den H-Formen von Y-Zeolith, Mordenit und ZSM-5 jeweils die Pt-haltigen Zeolithe hergestellt werden.

15 Auch die in WO-A2-03/020850 offenbarten Methoden zur Herstellung von Cu-Y- und Ag-Y-Zeolithen durch Ionenaustausch ausgehend von Na-Y-Zeolithen sind geeignet, um für das erfindungsgemäße Verfahren bevorzugte Adsorber zu erhalten.

Ganz bevorzugte Adsorber sind:

20 Ag-X-Zeolith mit einem Ag-Gehalt von 10 bis 50 Gew.-% (bezogen auf die Gesamtmasse des Adsorbers) und
Cu-X-Zeolith mit einem Cu-Gehalt von 10 bis 50 Gew.-% (bezogen auf die Gesamtmasse des Adsorbers).

25 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Adsorber mit der organischen Verbindung im Allgemeinen bei Temperaturen im Bereich von 0 °C bis 200°C, insbesondere von 10 °C bis 50°C, in Kontakt gebracht.

Das In-Kontakt-Bringen mit dem Adsorber erfolgt bevorzugt bei einem Absolutdruck im Bereich von 1 bis 200 bar, insbesondere 1 bis 5 bar.

30

Besonders bevorzugt wird bei Raumtemperatur und drucklos (Atmosphärendruck) gearbeitet.

35 In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die entsprechende organische Verbindung in flüssiger Phase, d.h. in flüssiger Form oder gelöst oder suspendiert in einem Lösungsmittel oder Verdünnungsmittel, mit dem Adsorber in Kontakt gebracht.

40 Als Lösungsmittel kommen insbesondere solche in Betracht, die die zu reinigenden Verbindungen möglichst vollständig zu lösen vermögen oder sich mit diesen vollständig mischen und die unter den Verfahrensbedingungen inert sind.

Beispiele für geeignete Lösungsmittel sind Wasser, cyclische und alicyclische Ether, z.B. Tetrahydrofuran, Dioxan, Methyl-tert.-butylether, Dimethoxyethan, Dimethoxypropan, Dimethyldiethylenglykol, aliphatische Alkohole wie Methanol, Ethanol, n- oder
5 Isopropanol, n-, 2-, iso- oder tert.-Butanol, Carbonsäureester wie Essigsäuremethylester, Essigsäureethylester, Essigsäurepropylester oder Essigsäurebutylester, sowie aliphatische Etheralkohole wie Methoxypropanol.

Die Konzentration an zu reinigender Verbindung in der flüssigen, lösungsmittelhaltigen
10 Phase kann grundsätzlich frei gewählt werden und liegt häufig im Bereich von 20 bis 95 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung/Mischung.

Eine Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, dass es, drucklos oder unter Druck, in Gegenwart von Wasserstoff durchgeführt wird.

15 Das Verfahren kann in der Gas- oder Flüssigphase, Festbett- oder Suspensionsfahrweise durchgeführt werden, mit oder ohne Rückvermischung, kontinuierlich oder diskontinuierlich entsprechend den dem Fachmann bekannten Verfahren (z.B. beschrieben in Ullmann's Encyclopedia, sixth edition, 2000 electronic release, Chapter „Adsorption“).
20 tion“).

Um einen möglichst hohen Abreicherungsgrad der Schwefelverbindung zu erhalten, bieten sich insbesondere Verfahren mit einem geringen Grad an Rückvermischung an.

25 Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht insbesondere die Abreicherung von Schwefel und/oder schwefelhaltigen Verbindungen aus der jeweiligen Verbindung um ≥ 90 , besonders ≥ 95 , ganz besonders ≥ 98 Gew.-% (jeweils berechnet S).

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht insbesondere die Abreicherung von
30 Schwefel und/oder schwefelhaltigen Verbindungen aus der jeweiligen Verbindung auf einen Restgehalt von < 2 , besonders < 1 , ganz besonders von 0 bis $< 0,1$ Gew.-ppm (jeweils berechnet S), z.B. bestimmt nach Wickbold (DIN EN 41).

Das im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt eingesetzte Bio-Ethanol wird im Allgemeinen aus Agrarprodukten wie Melasse, Rohrzuckersaft, Maisstärke oder aus Produkten der Holzverzuckerung und aus Sulfitablaugen durch Fermentation erzeugt.

Bevorzugt wird Bio-Ethanol eingesetzt, dass durch Fermentation von Glukose unter CO_2 -Abspaltung erhalten wurde (K. Weissmehl und H.-J. Arpe, Industrial Organic
40 Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, 2003, p. 194; Electronic Version of Sixth Edition of Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2000, Chapter Ethanol, Paragraph Fermentation). Das Ethanol wird in der Regel durch Destillationsverfahren aus den

Fermentationsbrühen gewonnen: Electronic Version of Sixth Edition of Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2000, Chapter Ethanol, Paragraph Recovery and Purification.

- 5 Erfindungsgemäß findet das mit dem gefundenen Verfahren hergestellte Ethanol vorteilhaft Verwendung

als Baustein in der chemischen Synthese, z.B.

- 10 in (dem Fachmann bekannten) Verfahren zur Herstellung eines primären, sekundären oder tertiären Ethylamins, eines Mono- oder Diethylamins, insbesondere von Mono-, Di- und/oder Triethylamin, durch Umsetzung des Ethanols mit NH_3 , einem primären Amin bzw. einem sekundären Amin in Gegenwart von Wasserstoff bei erhöhten Temperaturen und Drucken in Gegenwart eines Heterogenkatalysators enthaltend ein Metall der Gruppe VIII und/oder IB des Periodensystems,
- 15

in (dem Fachmann bekannten) Verfahren zur Herstellung eines Ethylesters, insbesondere durch Veresterung von Ethanol mit einer Carbonsäure oder Umesterung eines Carbonsäureesters mit Ethanol,

- 20 in (dem Fachmann bekannten) Verfahren zur Herstellung von Ethylen durch Dehydratisierung,

als Lösungsmittel, Desinfektionsmittel, und

- 25 als Komponente in pharmazeutischen oder kosmetischen Produkten oder in Nahrungsmitteln oder in Reinigungsmitteln, als Einsatzstoff in Steam-Reformingverfahren zur Wasserstoffsynthese oder in Brennstoffzellen.

- 30 Gegenstand vorliegender Erfindung ist auch ein mit dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbares Ethanol, das

- einen Gehalt an Schwefel und/oder schwefelhaltigen organischen Verbindungen im Bereich von 0 bis 2 Gew.-ppm, besonders 0 bis 1 ppm, ganz besonders 0 bis 0,1 ppm, (jeweils berechnet S), z.B. bestimmt nach Wickbold (DIN EN 41),
- 35

einen Gehalt an C_{3-4} -Alkanolen im Bereich von 1 bis 5000 Gew.-ppm, besonders 5 bis 3000 Gew.-ppm, ganz besonders 10 bis 2000 Gew.-ppm,

- 40 einen Gehalt an Methanol im Bereich von 1 bis 5000 Gew.-ppm, besonders 5 bis 3000 Gew.-ppm, ganz besonders 10 bis 2000 Gew.-ppm,

einen Gehalt an Ethylacetat im Bereich von 1 bis 5000 Gew.-ppm, besonders 5 bis 3000 Gew.-ppm, ganz besonders 10 bis 2000 Gew.-ppm, und

5 einen Gehalt an 3-Methyl-butanol-1 im Bereich von 1 bis 5000 Gew.-ppm, besonders 5 bis 3000 Gew.-ppm, ganz besonders 10 bis 2000 Gew.-ppm, aufweist.

10 Der Gehalt an C₃₋₄-Alkanolen, Methanol, Ethylacetat und 3-Methyl-butanol-1 wird z.B. bestimmt mittels Gaschromatographie (30 m DB-WAX-Säule, Innendurchmesser: 0,32 mm, Filmdicke: 0,25 µm, FID-Detektor, Temperaturprogramm: 35°C (5 Min.), 10°C/Min. Aufheizrate, 200°C (8 Min.).

Beispiele

15

Herstellung von Ag-Zeolithen

Beispiel 1: Pulver-Ag-Zeolith

20 Eine AgNO₃-Lösung (7,71 g AgNO₃ in Wasser, 200 ml gesamt) wurde in einem Becherglas vorgelegt, der Zeolith (ZSM-5, 200 g, molares SiO₂/Al₂O₃-Verhältnis = 40-48, Na-Form) unter Rühren langsam dazu gegeben und bei Raumtemperatur 2 h gerührt. Dann wurde der Adsorber über einen Faltenfilter filtriert. Danach wurde der Adsorber 16 h bei 120°C im dunklen Trockenschrank getrocknet. Der Adsorber enthielt
25 2,1 Gew.-% Ag (bezogen auf die Gesamtmasse der Adsorbers).

Beispiel 2: Formkörper-Ag-Zeolith

30 Eine AgNO₃-Lösung (22,4 g in Wasser, 100 ml gesamt) wurde in einem Becherglas vorgelegt. Der Zeolith (65 g Molsieb 13X in Form von Kugeln mit 2,7 mm Durchmesser, molares SiO₂/Al₂O₃-Verhältnis = 2, Na-Form) wurde in der Apparatur vorgelegt. Nun wurden 400 ml Wasser eingefüllt und bei Raumtemperatur in einer kontinuierlichen Anlage im Kreislauf gepumpt. Die Ag-Nitrat-Lösung wurde in 1 h zugetropft. Nun wurde über Nacht (23 h) im Kreislauf gepumpt. Danach wurde der Adsorber mit 12 Liter
35 vollentsalztem Wasser Nitrat-frei abgewaschen und anschließend bei 120°C über Nacht im dunklen Trockenschrank getrocknet. Der Adsorber enthielt 15,9 Gew.-% Ag (bezogen auf die Gesamtmasse der Adsorbers).

Beispiele A

Alle ppm-Angaben in diesem Dokument beziehen sich auf das Gewicht.

- 5 Zur Testung der Entschwefelung wurde jeweils 10 g des Adsorbers (vgl. die folgende Tabelle) in einem Trockenschrank bei 150°C über Nacht zur Entfernung adsorbierten Wassers ausgeheizt. Nach dem Erkalten des Feststoffs wurde er aus dem Trockenschrank entnommen und mit 300 ml Ethanol (Ethanol absolut, > 99,8 %, Quelle: Riedel de Haën) übergossen. Dem Ethanol waren ca. 17 ppm Dimethylsulfid (entspricht ca. 9 ppm Schwefel) zugegeben, da in Vorversuchen gefunden wurde, dass Dimethylsulfid eine für die in Bio-Ethanol enthaltenen organischen Schwefelverbindungen repräsentative Schwefelverbindung ist.

- 15 Der Ag/ZSM-5-Adsorber wurde hergestellt durch Ionenaustausch des Na-ZSM-5 mit einer wässrigen AgNO₃-Lösung (50 g ZSM-5, 1,94 g AgNO₃, 50 ml Tränklösung). Dabei wurde ein kommerziell verfügbarer ZSM-5 (molares SiO₂/Al₂O₃ Verhältnis = 40-48, Na-Form, ALSI-PENTA®) verwendet. Der Katalysator wurde anschließend bei 120°C getrocknet.

- 20 Der Ag/SiO₂-Adsorber wurde hergestellt durch Tränkung von SiO₂ (BET ca. 170 m²/g, Na₂O-Gehalt: 0,4 Gew.-%) mit einer wässrigen AgNO₃-Lösung (40 g SiO₂, 1,6 g AgNO₃, 58 ml Tränklösung). Der Katalysator wurde anschließend bei 120°C getrocknet und bei 500 °C calciniert.

- 25 Der Ag/Al₂O₃-Adsorber wurde hergestellt durch Tränkung von gamma-Al₂O₃ (BET ca. 220 m²/g) mit einer wässrigen AgNO₃-Lösung (40 g Al₂O₃, 1,6 g AgNO₃, 40 ml Tränklösung). Der Katalysator wurde anschließend bei 120°C getrocknet und bei 500°C calciniert.

- 30 Die Ethanol/Adsorber-Suspension wurde in einen 4-Hals-Glaskolben überführt, in den für ca. 5 Min. Stickstoff zur Inertisierung eingeleitet wurde. Anschließend wurde der Kolben verschlossen und die Suspension für 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Versuch wurde der Adsorber über einen Faltenfilter filtriert. Vom Filtrat und ggf. auch vom Adsorber wurde der Schwefelgehalt coulometrisch bestimmt:

35

Adsorber	S-Gehalte / ppm			
	Eintrag	Austrag	Adsorber frisch	beladener Adsorber
Ag/ZSM-5	9	< 2	25	230
ZSM-5	9	4	n.b.	n.b.
Ag/Al ₂ O ₃	9	2	n.b.	n.b.
Ag/SiO ₂	9	4	n.b.	n.b.

(n.b. = nicht bestimmt)

Die Tabelle zeigt, dass insbesondere der Silber-beladene Zeolith in der Lage war, den Schwefelgehalt auf Werte unterhalb der Nachweisgrenze (= 2 ppm) abzusenken.

- 5 Auch nach dreimaligem Einsatz derselben Ag/ZSM-5-Probe wurde nach Versuchsdurchführung < 2 ppm Schwefel im Ethanol detektiert.

- Auch bei den Adsorbern, bei denen Silber auf andere Träger wie Al_2O_3 oder SiO_2 aufgebracht wurde, konnte eine Entschwefelung festgestellt werden. Auch der undotierte Zeolith führte zu einer gewissen Schwefelabreicherung aus dem Ethanol. Das beste Resultat wurde am silberdotierten Zeolithen erhalten.
- 10

- Auch sonstige Materialien, wie Cu/ZnO/ Al_2O_3 -Katalysatoren oder Ni-Katalysatoren, waren für die S-Entfernung aus Bio-Ethanol geeignet, aber weniger gut als der Silber-dotierte Zeolith, selbst dann, wenn bei erhöhter Temperatur und unter Zugabe von Wasserstoff gearbeitet wurde.
- 15

Beispiele B

- 20 Beispiel B1

- Zur Testung der Entschwefelung wurde 20 g des pulverförmigen Adsorbers Ag-ZSM5, 2,1 Gew.-% Ag verwendet (siehe Beispiel 1) und mit 300 ml Ethanol (Ethanol absolut, > 99,8 %, Quelle: Riedel de Haën) übergossen. Dem Ethanol waren ca. 175 ppm Dimethylsulfid (> 99 %, Merck) (entspricht ca. 90 ppm Schwefel) zugegeben, da in Vorversuchen gefunden wurde, dass Dimethylsulfid eine für die in Bio-Ethanol enthaltenen organischen Schwefelverbindungen repräsentative Schwefelverbindung ist. Die Ethanol/Adsorber-Suspension wurde in einen geschlossenen 4-Hals-Glaskolben überführt. Die Suspension wurde bei Raumtemperatur und Normaldruck gerührt. Nach dem Versuch wurde der Adsorber über einen Faltenfilter filtriert. Vom Eintrag, Filtrat und ggf. auch vom Adsorber wurde der Schwefelgehalt coulometrisch bestimmt. Dieselbe Ag-ZSM5-Probe wurde noch dreimal eingesetzt:
- 25
- 30

Einsatz	Verweilzeit Stunden	Eintrag S ppm	Austrag S ppm	Beladener Adsorber S ppm
1	5	84	<2	1300
2	24	84	<2	2800
3	24	95	10	4600
4	24	97	29	5900

Beispiel B2

- Zur Testung der Entschwefelung wurde pulverförmige Entschwefelungsmaterialien mit 300 ml Ethanol (Ethanol absolut, > 99,8 %, Riedel de Haën) übergossen. Dem Ethanol waren ca. 175 ppm Dimethylsulfid (> 99 %, Merck) (entspricht ca. 90 ppm Schwefel) zugegeben. Die Ethanol/Adsorber-Suspension wurde in einen geschlossenen 4-Hals-Glaskolben überführt. Die Suspension wurde bei Raumtemperatur und Normaldruck für 24 Stunden gerührt. Nach dem Versuch wurde der Adsorber über einen Faltenfilter filtriert. Vom Eintrag, Filtrat und ggf. auch vom Adsorber wurde der Schwefelgehalt coulometrisch bestimmt.

Adsorber	Adsorber Gew.-%	Eintrag S ppm	Austrag S ppm	Beladener Adsorber S ppm
40 CuO/40 ZnO/20 Al ₂ O ₃ , in Gew.-%	8,5	84	64	22
17 NiO/ 15 SiO ₂ / 5 Al ₂ O ₃ / 5 ZrO ₂ , in Gew.-%	8,5	95	58	9
5 Gew.-% Pd/C	2,5	100	39	2300
2. Einsatz des Pd/C-Adsorbers		97	60	3000

- Die Materialien CuO-ZnO/Al₂O₃ und NiO/SiO₂/Al₂O₃/ZrO₂ sind für die Entschwefelung geeignet, aber weniger gut als z.B. ein Silber-dotierter Zeolith, selbst dann, wenn bei erhöhter Temperatur und unter Zugabe von Wasserstoff gearbeitet würde. Wird Palladium auf Kohle eingesetzt, wird Schwefel aus Ethanol aufgenommen.

Beispiel B3

- Zur Testung des Adsorbers wurde eine kontinuierliche Festbettanlage mit einem Gesamtvolumen von 192 ml mit 80,5 g Ag-13X Kugeln (15,9 Gew.-% Ag, 2,7 mm Kugeln, beschrieben in Beispiel 2) gefüllt. Dem Feed Ethanol (Ethanol absolut, > 99,8 %, Riedel de Haën) waren ca. 80 ppm Dimethylsulfid, (> 99 %, Merck) (entspricht ca. 40 ppm Schwefel) zugegeben. Das Feed wurde in Sumpffahrweise über den Adsorber gefahren. Während der Probennahme wurde immer die Probeflasche mit einer Eis/Salz-Mischung gekühlt.

Standzeit	Kumulierte Belastung (ppm S/g Adsorber)	Eintrag S ppm	Austrag S ppm
24	934	38	<2
48	1623	41	<2
72	2222	42	<2

Die Schwefelbestimmung im Ein- und Austrag erfolgte (in allen Beispielen) coulometrisch (DIN 51400 Teil 7) mit einer Nachweisgrenze von 2 ppm.

Beispiel B4

5

Zur Testung der Entschwefelung wurde jeweils 4 g des Adsorbers (vgl. die folgende Tabelle) mit 500 ml Ethanol (Ethanol absolut, > 99,8 %, Riedel de Haën) übergossen. Dem Ethanol waren ca. 390 ppm Dimethylsulfid, (> 99 %, Merck) (entspricht ca. 200 ppm Schwefel) zugegeben.

10

Die Herstellung des Ag-13X ist beschrieben in Beispiel 1. CBV100 und CBV720 sind Zeolith-Y Systeme. Die Dotierung mit Metallen wurde durch Kationenaustausch analog Beispiel 1 durchgeführt, hierbei wurden AgNO_3 - bzw. CuNO_3 -Lösungen eingesetzt. Der Cu-CPV720 wurde anschließend bei 450 °C in N_2 calciniert.

15

Die Ethanol/Adsorber-Suspension wurde in einen 4-Hals-Glaskolben überführt und für 24 h bei Raumtemperatur drucklos gerührt. Nach dem Versuch wurde der Adsorber über einen Faltenfilter filtriert. Vom Filtrat und ggf. auch vom Adsorber wurde der Schwefelgehalt coulometrisch bestimmt.

20

Adsorber	Form	S-Gehalte / ppm		
		Eintrag	Austrag	beladener Adsorber
Kein	-	200	170	-
Ag-13X	Kugeln (2,7 mm)	200	96	n.b.
Ag-CBV100	Pulver	190	13	18000
Ag-CBV720	Pulver	190	77	n.b.
Cu-CBV720	Pulver	190	97	390

(n.b. = nicht bestimmt)

25

Die Tabelle zeigt, dass sowohl Silber-dotierte Zeolithe als auch Kupfer-dotierte Zeolithe in der Lage sind, Ethanol zu entschwefeln.

Beispiel

Verschiedene kommerzielle Bio-Ethanol Qualitäten wurden untersucht auf ihren Schwefelgehalt.

5

	Bio- EtOH 1	Bio- EtOH 2	Bio- EtOH 3	Bio- EtOH 4	Bio- EtOH 5	Bio- EtOH 6	Bio- EtOH 7
Ges.-S (Gew.-ppm)	0,6	1	0,6	8	2	49	2
Sulfat-S (Gew.-ppm)	0,33	0,43	0,2	n.b.	0,9	6	2

Ges.-S = Gesamt-Schwefel, coulometrisch bestimmt nach DIN 51400 Teil 7
 Gesamt-Schwefel-Gehalte ≤ 2 ppm wurden bestimmt nach Wickbold
 (DIN EN 41)

10 Sulfat-S = Sulfat-Schwefel, ionenchromatographisch bestimmt analog EN ISO 10304-2

Patentansprüche

1. Verfahren zur Abreicherung von Schwefel und/oder einer schwefelhaltigen Verbindung aus einer biochemisch hergestellten organischen Verbindung, dadurch gekennzeichnet, dass man die entsprechende organische Verbindung mit einem Adsorber in Kontakt bringt.
2. Verfahren nach Anspruch 1 zur Abreicherung von Schwefel und/oder einer schwefelhaltigen Verbindung aus einer fermentativ hergestellten Verbindung.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2 zur Abreicherung von C₂₋₁₀-Dialkylsulfiden, C₂₋₁₀-Dialkylsulfoxiden, 3-Methylthio-1-propanol und/oder S-haltigen Aminosäuren.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2 zur Abreicherung von Dimethylsulfid.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei es sich bei der biochemisch hergestellten organischen Verbindung um einen Alkohol, Ether oder eine Carbonsäure handelt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei es sich bei der biochemisch hergestellten organischen Verbindung um Ethanol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1-Butanol, Glycerin, Tetrahydrofuran, Milchsäure, Bernsteinsäure, Malonsäure, Zitronensäure, Essigsäure, Propionsäure, 3-Hydroxy-propionsäure, Buttersäure, Ameisensäure oder Gluconsäure handelt.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Adsorber um ein Kieselgel, ein Aluminiumoxid, einen Zeolith, eine Aktivkohle oder ein Kohlenstoffmolsieb handelt.
8. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Zeolith um einen Zeolith aus der Gruppe natürliche Zeolithe, Faujasit, X-Zeolith, Y-Zeolith, A-Zeolith, L-Zeolith, ZSM 5-Zeolith, ZSM 8-Zeolith, ZSM 11-Zeolith, ZSM 12-Zeolith, Mordenit, beta-Zeolith, Pentasil-Zeolith, Metal Organic Frameworks (MOF) und Mischungen hiervon, die ionen-austauschbare Kationen aufweisen, handelt.
9. Verfahren nach einem der beiden vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Zeolith ein molares SiO₂/Al₂O₃-Verhältnis im Bereich von 2 bis 100 aufweist.

10. Verfahren nach einem der drei vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Kationen des Zeoliths ganz oder teilweise gegen Metallkationen ausgetauscht sind.
- 5 11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Adsorber ein oder mehrere Übergangsmetalle, in elementarer oder kationischer Form, aus den Gruppen VIII und/oder IB des Periodensystems enthält.
- 10 12. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass der Adsorber Silber und/oder Kupfer enthält.
- 15 13. Verfahren nach einem der drei vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Adsorber 0,1 bis 75 Gew.-% des Metalls bzw. der Metalle enthält.
- 20 14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das In-Kontakt-Bringen der biochemisch hergestellten organischen Verbindung mit dem Adsorber bei einer Temperatur im Bereich von 10 bis 200°C erfolgt.
- 25 15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass In-Kontakt-Bringen der biochemisch hergestellten organischen Verbindung mit dem Adsorber bei einem Absolutdruck im Bereich von 1 bis 200 bar erfolgt.
- 30 16. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche zur Abreicherung von Schwefel und/oder schwefelhaltigen Verbindungen um ≥ 90 Gew.-% (berechnet S).
- 35 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15 zur Abreicherung von Schwefel und/oder schwefelhaltigen Verbindungen um ≥ 95 Gew.-% (berechnet S).
- 40 18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15 zur Abreicherung von Schwefel und/oder schwefelhaltigen Verbindungen um ≥ 98 Gew.-% (berechnet S).
19. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche zur Abreicherung von Schwefel und/oder schwefelhaltigen Verbindungen auf < 2 Gew.-ppm (berechnet S).
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18 zur Abreicherung von Schwefel und/oder schwefelhaltigen Verbindungen auf < 1 Gew.-ppm (berechnet S).

21. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18 zur Abreicherung von Schwefel und/oder schwefelhaltigen Verbindungen auf $< 0,1$ Gew.-ppm (berechnet S).
22. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren in Abwesenheit von Wasserstoff durchgeführt wird.
23. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man die entsprechende organische Verbindung in flüssiger Phase dem Adsorber in Kontakt bringt.
24. Verwendung von Ethanol, das durch ein Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche erhalten wurde, als Lösungsmittel, Desinfektionsmittel, als Komponente in pharmazeutischen oder kosmetischen Produkten oder in Nahrungsmitteln oder in Reinigungsmitteln, als Einsatzstoff in Steam-Reformingverfahren zur Wasserstoffsynthese oder in Brennstoffzellen, oder als Baustein in der chemischen Synthese.
25. Ethanol, herstellbar durch ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass es
einen Gehalt an Schwefel und/oder schwefelhaltigen organischen Verbindungen im Bereich von 0 bis 2 Gew.-ppm (berechnet S),
einen Gehalt an C_{3-4} -Alkanolen im Bereich von 1 bis 5000 Gew.-ppm,
einen Gehalt an Methanol im Bereich von 1 bis 5000 Gew.-ppm,
einen Gehalt an Ethylacetat im Bereich von 1 bis 5000 Gew.-ppm und
einen Gehalt an 3-Methyl-butanol-1 im Bereich von 1 bis 5000 Gew.-ppm aufweist.
26. Ethanol nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass es einen Gehalt an Schwefel und/oder schwefelhaltigen organischen Verbindungen im Bereich von 0 bis 1 Gew.-ppm (berechnet S) aufweist.
27. Ethanol nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass es einen Gehalt an Schwefel und/oder schwefelhaltigen organischen Verbindungen im Bereich von 0 bis $0,1$ Gew.-ppm (berechnet S) aufweist.
28. Ethanol nach einem der drei vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es einen Gehalt an C_{3-4} -Alkanolen im Bereich von 5 bis 3000 Gew.-ppm aufweist.
29. Ethanol nach einem der vier vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es einen Gehalt an Methanol im Bereich von 5 bis 3000 Gew.-ppm aufweist.

30. Ethanol nach einem der fünf vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es einen Gehalt an Ethylacetat im Bereich von 5 bis 3000 Gew.-ppm aufweist.
- 5
31. Ethanol nach einem der sechs vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es einen Gehalt an 3-Methyl-butanol-1 im Bereich von 5 bis 3000 Gew.-ppm aufweist.
- 10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP2004/014591

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01D15/08 C10G25/00 C12P7/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01D C10G C12P

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the field searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	DATABASE WPI Section Ch, Week 200501 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D15, AN 2005-003953 XP002324123 & JP 2004 337745 A (MITSUBISHI JUKOGYO KK) 2 December 2004 (2004-12-02) abstract	1-22
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2003, no. 12, 5 December 2003 (2003-12-05) & JP 2003 277779 A (MITSUBISHI HEAVY IND LTD), 2 October 2003 (2003-10-02) abstract ----- -/-	1-22

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 April 2005

Date of mailing of the international search report

25/04/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Fourageaud, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP2004/014591

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 283 072 A (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 12 February 2003 (2003-02-12) paragraphs '0040! - '0043!, '0046! - '0049!, '0069! - '0072!; examples 3,4	1-22
X	US 6 136 577 A (GADDY ET AL) 24 October 2000 (2000-10-24) claims; example 10	25-31
X	EP 0 237 520 A (VOGELBUSCH GESELLSCHAFT M.B.H) 16 September 1987 (1987-09-16) the whole document	25-31
A	US 2002/079236 A1 (HURLAND ARMIN ET AL) 27 June 2002 (2002-06-27) paragraph '0011!; claims 1-14	1-31
X	SEYMOUR S. BLOCK: "Disinfection, Sterilization and Preservation, fourth edition" 1991, LEA & FEBIGER, PHILADELPHIA, XP002324122 paragraph "Alcohols" page 882 - page 883	24

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP2004/014591

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2004337745	A	02-12-2004	NONE	
JP 2003277779	A	02-10-2003	NONE	
EP 1283072	A	12-02-2003	EP 1283072 A1	12-02-2003
			BR 0211531 A	14-09-2004
			CA 2452490 A1	20-02-2003
			CN 1538874 A	20-10-2004
			EP 1414562 A1	06-05-2004
			MX PA04001200 A	20-05-2004
			WO 03013719 A1	20-02-2003
			US 2004217061 A1	04-11-2004
US 6136577	A	24-10-2000	BR 9612653 A	28-12-1999
			CA 2259492 A1	08-01-1998
			CN 1228124 A	08-09-1999
			US 5593886 A	14-01-1997
			US 5807722 A	15-09-1998
			US 6340581 B1	22-01-2002
			AU 724215 B2	14-09-2000
			AU 6344196 A	21-01-1998
			EP 0909328 A1	21-04-1999
			WO 9800558 A1	08-01-1998
			TW 542857 B	21-07-2003
			US 5821111 A	13-10-1998
			JP 2000513233 T	10-10-2000
EP 0237520	A	16-09-1987	AT 395983 B	26-04-1993
			AT 61186 A	15-12-1987
			CA 1333367 C	06-12-1994
			DE 3768104 D1	04-04-1991
			EP 0237520 A2	16-09-1987
US 2002079236	A1	27-06-2002	DE 10045939 A1	28-03-2002
			FR 2814241 A1	22-03-2002
			GB 2374935 A , B	30-10-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

CT/EP2004/014591

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B01D15/08 C10G25/00 C12P7/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 B01D C10G C12P

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X,P	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 200501 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D15, AN 2005-003953 XP002324123 & JP 2004 337745 A (MITSUBISHI JUKOGYO KK) 2. Dezember 2004 (2004-12-02) Zusammenfassung</p>	1-22
X	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 2003, Nr. 12, 5. Dezember 2003 (2003-12-05) & JP 2003 277779 A (MITSUBISHI HEAVY IND LTD), 2. Oktober 2003 (2003-10-02) Zusammenfassung</p>	1-22
	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
 - *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
 - *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
 - *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 - *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
 - *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
 - *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
 - *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
 - *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. April 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

25/04/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Fourgeaud, D

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP2004/014591

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 283 072 A (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 12. Februar 2003 (2003-02-12) Absätze '0040! - '0043!, '0046! - '0049!, '0069! - '0072!; Beispiele 3,4 -----	1-22
X	US 6 136 577 A (GADDY ET AL) 24. Oktober 2000 (2000-10-24) Ansprüche; Beispiel 10 -----	25-31
X	EP 0 237 520 A (VOGELBUSCH GESELLSCHAFT M.B.H) 16. September 1987 (1987-09-16) das ganze Dokument -----	25-31
A	US 2002/079236 A1 (HURLAND ARMIN ET AL) 27. Juni 2002 (2002-06-27) Absatz '0011!; Ansprüche 1-14 -----	1-31
X	SEYMOUR S. BLOCK: "Disinfection, Sterilization and Preservation, fourth edition" 1991, LEA & FEBIGER , PHILADELPHIA , XP002324122 paragraph "Alcohols" Seite 882 - Seite 883 -----	24

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP2004/014591

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 2004337745 A	02-12-2004	KEINE	
JP 2003277779 A	02-10-2003	KEINE	
EP 1283072 A	12-02-2003	EP 1283072 A1	12-02-2003
		BR 0211531 A	14-09-2004
		CA 2452490 A1	20-02-2003
		CN 1538874 A	20-10-2004
		EP 1414562 A1	06-05-2004
		MX PA04001200 A	20-05-2004
		WO 03013719 A1	20-02-2003
		US 2004217061 A1	04-11-2004
US 6136577 A	24-10-2000	BR 9612653 A	28-12-1999
		CA 2259492 A1	08-01-1998
		CN 1228124 A	08-09-1999
		US 5593886 A	14-01-1997
		US 5807722 A	15-09-1998
		US 6340581 B1	22-01-2002
		AU 724215 B2	14-09-2000
		AU 6344196 A	21-01-1998
		EP 0909328 A1	21-04-1999
		WO 9800558 A1	08-01-1998
		TW 542857 B	21-07-2003
		US 5821111 A	13-10-1998
		JP 2000513233 T	10-10-2000
EP 0237520 A	16-09-1987	AT 395983 B	26-04-1993
		AT 61186 A	15-12-1987
		CA 1333367 C	06-12-1994
		DE 3768104 D1	04-04-1991
		EP 0237520 A2	16-09-1987
US 2002079236 A1	27-06-2002	DE 10045939 A1	28-03-2002
		FR 2814241 A1	22-03-2002
		GB 2374935 A , B	30-10-2002